

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-104601

(43)Date of publication of application : 22.05.1986

(51)Int.Cl.

H01F 1/11
C01G 49/00
G11B 5/712

(21)Application number : 59-225968

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 29.10.1984

(72)Inventor : ISHIHARA SOU

(54) COATED MAGNETIC POWDER AND MANUFACTURE THEREOF**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain magnetic powder, which possesses particle surface moistening to binder and providing paint dispersed highly, by coating on the surface of minute particle with phthalocyanine system compound.

CONSTITUTION: What the surface of minute particle is coated with phthalocyanine system compound, is used to the titled powder. By means that the magnetic powder is soaked to the liquid medium in which phthalocyanine system compound is resolved or is dispersed, the coated magnetic powder is produced as above-mentioned. For example, dilithiumphthalocyanine, which is superior to resolution to an organic solvent and exchange reaction of main metal, is dissolved to ethanol or MEK and thereto the magnetic powder such as the magnetic powder just as reduction, γ -Fe₂O₃, barium ferrite, CrO₂ etc. is dispersed evenly and dilithiumphthalocyanine is subjected to absorb on the particle surface heating and stirring under nitrogen airflow or is subjected to perform exchange reaction with iron atom on the particle surface, then the magnetic powder coated by iron phthalocyanine generating the particle surface is obtained.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-104601

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)5月22日

H 01 F 1/11
C 01 G 49/00
G 11 B 5/712

7354-5E
7202-4G
7350-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 被覆磁性粉末およびその製造方法

⑮ 特 願 昭59-225968

⑯ 出 願 昭59(1984)10月29日

⑰ 発 明 者 石 原 伸 上尾市緑丘4-12-8-110

⑱ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
株式会社

⑲ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

明 細 書

1. 発明の名称

被覆磁性粉末およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 微粉末状粒子の表面がフタロシアニン系化合物で被覆された磁性粉末。

2. フタロシアニン系化合物がシリチウムフタロシアニンである特許請求の範囲第1項記載の磁性粉末。

3. フタロシアニン系化合物がシリチウムフタロシアニンと置換フタロシアニン化合物との併用である特許請求の範囲第1項記載の磁性粉末。

4. フタロシアニン系化合物が溶解または分散された液体媒質に磁性粉末を浸漬することにより、微粉末状粒子の表面をフタロシアニン系化合物で被覆することより成る被覆磁性粉末の製造方法。

5. シリチウムフタロシアニンで被覆し、次いで置換フタロシアニン化合物で被覆する特許請求の範囲第4項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

＜産業上の利用分野＞

本発明は、被覆磁性粉末とその製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、ビデオテープ、オーディオテープまたはコンピューター用記録テープもしくはディスク等を製造する上で不可欠の磁性塗料を製造するのに好適な、塗料バインダーに濡れ易く、塗料中に容易に高度に分散する特性を発揮させる粒子表面を持つ磁性粉末とその製造方法に関する。

＜従来の技術＞

ビデオテープ、オーディオテープ或いはフロッピーディスク等の塗布型磁気記録媒体を製造するに当って、磁性粉末がバインダーに良く濡れて高度に分散した磁性塗料を作ること、それを塗布して得られる塗膜の均一性、角型比、出力レベル、S/N比、ドロップアウト等の磁気特性、電磁変換特性、或は耐久性を高いレベルに保つ上で極めて重要なことは云うまでもないが、磁性粉末の一次粒子が細かくなる程その分散は難かしく、比表面

積が $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の超微粒子磁性粉末では、充分高度に分散した塗料は必ずしも得られているとは云えないのが実情である。

<発明が解決しようとする問題点>

本発明者は、バインダーに濡れ易く、高度に分散した塗料を与える粒子表面を持つ磁性粉末を得ることを目的に種々の検討を行った。即ち、この種の粉末の分散性を改善するためには、他の適当な物質で被覆することが一般的に考えられるが、超微粒子磁性粉末においては未だに完璧な被覆材料は得られていない。

本発明は、従来磁性粉末の被覆材として試みられていない物質であって、工業的により好ましい被覆材を探索した結果、達成されたものである。

<問題点を解決するための手段>

本発明は、微粉末状粒子の表面がフタロシアニン系化合物で被覆された磁性粉末とその製造方法である。

フタロシアニン化合物はその中心金属の種類により無金属フタロシアニン、銅フタロシアニン、

(3)

あり、この方法では磁性粉末の粒子表面を均一に被覆することは出来なかった。

次にフタロシアニン化合物を何らかの方法で有機溶剤に溶解し、その溶液状態から磁性粉末粒子表面に沈着させる方法が考えられる。その一つとして、JCS 1162 (1938) に記載の方法で鉄フタロシアニン-6 アニリン錯体を得、これをトルエンに溶かして磁性粉末を加えて攪拌し、磁性粉末表面に吸着させるか、或はメタノールを加えて錯体を破壊し、生ずる鉄フタロシアニンを粒子表面に沈着させる方法、及び USP 4197242 号に記載の方法でジボッタシウムフタロシアニン-ビスジグライム錯体を得、これをジオキサランに溶かし磁性粉末を加えて攪拌し、磁性粉末表面に吸着させる方法を試みたところ、或る程度分散性の改善された磁性粉末が得られたが、未だフタロシアニンの巨大粒子も多く、必ずしも充分ではなかった。

次いで、有機溶剤に対する溶解性、中心金属の交換反応性に優れることで知られるシリチウムフタロシアニンをエタノール或は MEK に溶かし、こ

(5)

鉄フタロシアニン、コバルトフタロシアニン等多数知られているが、中でも無金属フタロシアニンと銅フタロシアニンは堅牢で美しい青色有機顔料として、自動車の表面塗装に使われる等印刷インキや塗料の用途に大量に消費されていることは周知の通りである。

磁性粉末をフタロシアニン系化合物で被覆するに当っては種々の方法が考えられる。その一つは無水フタル酸、フタロジニトリル、1-アミノ-3-イミノイソインドレニン等フタロシアニン化合物を形成する能力がある有機化合物と磁性粉末を例えばニトロロベンゼン、エチレングリコール、セロソルブの如き有機溶剤中で副原料及び触媒の存在或は不存在下に加熱攪拌する方法である。この場合は鉄-フタロシアニンが生成するが、原料の有機化合物の種類、量、触媒、反応条件等を適当に通んでも生成する鉄フタロシアニンの粒子は一般に大きく、折角長軸約 $0.2 \mu\text{m}$ 、軸比約 15、比表面積 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ の超微粒子磁性粉末を処理しても、 $1 \mu\text{m}$ ~ $10 \mu\text{m}$ の鉄フタロシアニンが混ざって来るのみで

(4)

れに磁性粉末を良く分散し、窒素気流下に加熱攪拌して粒子表面にシリチウムフタロシアニンを吸着したか或は粒子表面の鉄原子と交換反応を行なって粒子表面に生成した鉄フタロシアニンで被覆された磁性粉末を得、これを試験したところ、フタロシアニン化合物の巨大粒子は全く見られず、簡単な分散で飽のよい塗料が得られることが判って目的を達成することが出来た。

シリチウムフタロシアニンは現在市販には無いが、例えば JCS 1159 (1938) に記載の方法に従って容易に作ることが出来る。

即ち、本発明の第2の発明は、フタロシアニン系化合物が溶解または分散された液体媒質に磁性粉末を浸漬することにより、微粉末状粒子の表面をフタロシアニン系化合物で被覆することより成る被覆磁性粉末の製造方法である。

本発明におけるフタロシアニン系化合物の他の場合としては、特公昭39-16787号その他に示される後述の、置換フタロシアニン化合物を挙げることができる。この置換フタロシアニン化合物

(6)

は、単独で用いることによってもある程度有効であるが、むしろ既述のフタロシアニン顔料との併用によって更に高い効果を挙げることができる。

この置換フタロシアニン化合物は、特公昭39-16787号公報に見られる如く、フタロシアニン顔料をバインダー中に分散させるに当って、使用されるバインダーの種類によって選ばれた、適切な置換基を有するフタロシアニン化合物を1〜20%緊密に混合させたフタロシアニン顔料組成物として使用すると、フタロシアニン顔料単独で使用するよりもはるかにバインダーに濡れ易く、光沢に優れた高度に分散した印刷インキ或は塗料を得る上に極めて顕著な効果を示すことが知られている。そして、この様な組成物は一般に非凝集性顔料組成物と呼ばれている。

磁性粉末の粒子表面を置換フタロシアニン化合物で被覆するに当っては、例えばシリチウムフタロシアニンをエタノール或はMEKに溶解して得た既述のフタロシアニン被覆磁性粉末に、非凝集性フタロシアニン顔料組成物の分野で最も良く知ら

(7)

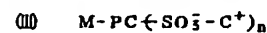
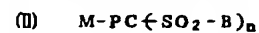
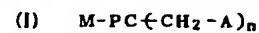
16787号に記載ある如く、フタロシアニン化合物をクロロメチル化し次いで第一、第二、第三級のアミンと反応させて作ることが出来る。使用出来るアミンの例としては、メチルアミン、エチルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、1-*n*-ブチルアミン、オクチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、モルホリン、ピペリジン、ピリジン等をあげることが出来る。

(II) $M-PC(SO_2-B)_n$ は、例えば特開昭51-106126号の記載に見られる如く、フタロシアニン化合物をスルホクロリドとなし次いで第一級及び第二級のアミンと反応させて作ることが出来る。使用出来るアミンの例としては、*N,N*-ジメチルアミノメチルアミン、*N*-メチルアミノメチルアミン、*N,N*-ジメチルアミノエチルアミン、*N*-メチルアミノエチルアミン、*N,N*-ジメチルアミノプロピルアミン、*N,N*-ジエチルアミノプロピルアミン、*N,N*-ジエチルアミノブチルアミン、アニリ

(9)

れている置換フタロシアニン化合物であるジメチルアミノメチル銅フタロシアニンを少量緊密に混合して組成物となし試験したところ、既述の被覆磁性粉末の場合より更に容易に光沢に優れた磁性塗料が得られることが判り、非凝集性顔料組成物は磁性塗料の分野でも通用することが明らかとなった。

本発明における磁性粉末は、磁性鉄粉、 Fe_3O_4 、 $\gamma-Fe_2O_3$ 、コバルト被覆 $\gamma-Fe_2O_3$ 、 CrO_2 、バリウムフェライト等があげられる。又本発明に使用される置換フタロシアニン化合物は下記一般式(I)、(II)及び(III)で表されるものが好ましい。



(式中Mは2つの水素原子か、Cu、Fe、Ni、Co等の金属原子を要わし、-PC-はフタロシアニン残基を、又nは1乃至4の整数で、置換基数を表わす。)

ここに(I) $M-PC(CH_2-A)_n$ は、例えば特公昭39-

(8)

ン、トリイジン、キシリジン、アニシジン等をあげることが出来る。

(III) $M-PC(SO_3-C^+)_n$ は、例えば特公昭40-19754号の記載に見られる如く、フタロシアニン化合物にスルホン基を導入し、そのまま或はアルミニウム等の金属でレーキとするか又はアンモニヤ、アミン等の塩とすることにより作ることが出来る。使用出来る金属にはAlその他Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn等が、又アミンの例としてはアンモニヤ、ステアリルアミン、オレイルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、2-エチルヘキシルアミン等をあげることが出来る。

置換フタロシアニン化合物の使用量には特に制限はないが、通常被覆磁性粉末に対し重量比で1乃至20%、好ましくは3乃至10%の範囲で使用される。

置換フタロシアニン化合物で第2次被覆磁性粉末を形成するには、一般には置換フタロシアニン化合物を溶解するか或は微細に懸濁した有機溶剤

(10)

中で第1次被覆磁性粉末を処理する方法が採られるが、有機溶剤中で磁性粉末をフタロシアニン系化合物で第1次被覆処理を行う際にそれに引き続いて行うのが有利である。又置換フタロシアニン化合物と第1次被覆磁性粉末とを単に粉体混合してもそれなりの効果は得ることが出来る。又使用し得る有機溶剤は、フタロシアニン系化合物を分解させずにほぼ1%以上溶かすものであればどれも好適であるが、特にアセトン、MEK等の低級ケトン類とエタノール、IPA等のアルコール類が適している。フタロシアニン系化合物の使用量は、例えばシリチウムフタロシアニンの場合では磁性粉末重量に対し2~20%であり特に好ましくは3~6%である。処理に必要な時間は処理温度に関連し、通常室温では10時間以上1日程度必要であるが、70℃では2時間から8時間程で充分である。

<実施例>

以下実施例により本発明を更に具体的に説明する。

(11)

実施例2

磁性粉末として磁性鉄粉にかえてコバルト被覆 γ - Fe_2O_3 （長軸約0.2 μm 、軸比約1.5、比表面積40 m^2/g ）を、又溶剤としてエタノールにかえてMEKを用いた他は全く同じやり方で実施例1の手順を繰り返した。70℃8時間の攪拌で濾紙上スポットの青色にじみが殆んど無くなったので同様に処理して被覆Co- γ 酸化鉄10.2 g を得た。

実施例3

磁性粉末として磁性鉄粉にかえてビデオテープ用バリウムフェライト（径約0.08 μm 、比表面積45 m^2/g ）を用い、又シリチウムフタロシアニンの使用量を5 g にかえて3 g とした他は全く同じやり方で実施例1の手順を繰り返した。70℃9時間の攪拌で濾紙上スポットの青色にじみが殆んど無くなったので同様に処理して被覆バリウムフェライト10.1 g を得た。

実施例4

磁性粉末として磁性鉄粉にかえて Cr_2O_3 （長軸約0.5 μm 、軸比約2.0、比表面積38 m^2/g ）を用い

(13)

実施例1

容量1ℓの広口ポリビンにエタノール500 ml を採り、シリチウムフタロシアニン5 g を加えて攪拌溶解した。これに減圧下超音波振動を加えて脱気して後、還元直後の磁性鉄粉（長軸約0.15 μm 、軸比1.5、比表面積53 m^2/g ）100 g を加えて入口をアルミホイルで覆い、窒素ガス2000 $\text{ml}/\text{分}$ を流しつつホモミキサーで60V1時間攪拌して分散した。その後攪拌機とコンデンサー、ガス吹込口をそなえた1ℓの四ツ口フラスコに移し、窒素ガス800 $\text{ml}/\text{分}$ を液表面に流しながら、攪拌下マントルヒーターで加熱し70℃として同温に保った。内容液の1滴をガラス棒に採り、濾紙上にスポットすると青いにじみが出るが、時間の経過に従ってにじみの濃さは減り、4時間後には相当うすいにじみになった。攪拌を止め窒素ガス150 $\text{ml}/\text{分}$ のみを流しながら室温で一晩放置したところ、翌朝にはにじみは全く無くなっていった。スッチェで濾過し、シャーレに拡げて室温で乾燥して被覆磁性鉄粉10.4 g を得た。

(12)

他は全く同じやり方で実施例1の手順を繰り返した。この場合はホモミキサーでの攪拌分散を終えた段階で既に濾紙上スポットの青色にじみは全く無かった。そのままスッチェで濾過し、シャーレに拡げて室温で乾燥して被覆磁性酸化クロム10.4 g を得た。

参考例1

本発明で得られた被覆磁性粉末200 g を塩酸ビ共重合体樹脂36 g 、ポリウレタン樹脂14 g 、トルエン200 g 、メチルエチルケトン200 g と共に、3/8インチ鋼球を容積率で70%充填したステンレス鋼製容量2000 ml のボールミルに仕込み、80RPMで16時間分散して後金網で鋼球を濾別して磁性塗料を得た。B型粘度計で粘度を測りパーコーターでポリエステルフィルム上に展色し、乾燥して得た磁性塗膜の艶を測定して表1上段の数値を得た。

又比較の為に本発明に使用した原料の磁性粉末をそのまま同じ配合で同じボールミルに仕込み、80RPMで48時間分散して得た磁性塗料の粘度

(14)

と展色、乾燥塗膜の艶を裏1下部に掲げた。表1上部の数値は下部のそれに比較して明らかに粘度が低く、艶が高くてより高度に分散されている塗料の性状を示した。

表 1

	磁 性 粉 末	光 沢	粘度 (cP)
本 発 明 品	実施例1の被覆磁性鉄粉	71	12
	# 2の被覆Co-r Fe ₂ O ₃	65	11
	# 3の被覆バリウムフェライト	45	12
	# 4の被覆CrO ₂	60	10
比 較 品	実施例1の原料磁性鉄粉	20	25
	# 2の原料Co-r Fe ₂ O ₃	48	13
	# 3の原料バリウムフェライト	35	11
	# 4の原料CrO ₂	52	14

実施例 5

容量1ℓの広口ポリビンにエタノール500ml

(15)

磁性粉末として磁性鉄粉にかえてコバルト被覆r-Fe₂O₃（長軸約0.2μm、軸比約1.5、比表面積40m²/g）を、又溶剤としてエタノールにかえてMEKを用いた他は全く同じやり方で実施例5の手順を繰り返した。70℃8時間の攪拌で戸紙上スポットの青色にじみが殆んどなくなったので、加熱を止めn=1.5のジメチルHアミノメチル銅フタロシアニンにかえて銅フタロシアニンモノスルホン酸の同量を添加して同様に処理し被覆Co-r酸化鉄108gを得た。

実施例 7

磁性粉末として磁性鉄粉にかえてビデオテープ用バリウムフェライト（長約0.08μm、比表面積45m²/g）を用い、又ジリチウムフタロシアニンの使用量を5gにかえて3gとした他は全く同じやり方で実施例5の手順を繰り返した。70℃9時間の攪拌で戸紙上スポットの青色にじみが殆んど無くなったので、n=1.5のジメチルアミノメチル銅フタロシアニンにかえてn=2.0のN,N-ジメチルアミノプロピルスルファモイル-鉄フタロシ

(17)

を採り、ジリチウムフタロシアニン5gを加えて攪拌溶解した。これに減圧下超音波振動を加えて脱気して換還元直後の磁性鉄粉（長軸約0.15μm、軸比約1.5、比表面積53m²/g）100gを加えて入口をアルミホイルで覆い、窒素ガス2000ml/分を流しつつホモミキサーで60Vで1時間攪拌して分散した。その後攪拌機とコンデンサー、ガス吹込口をそなえた容量1ℓの四ツ口フラスコに移し、窒素ガス800ml/分を液表面に流しながら攪拌下マントルヒーターで加熱し70℃として同温に保った。内容液の1滴をガラス棒に採り、戸紙上にスポットすると青いにじみが出るが、時間の経過に従ってにじみの濃さは減り6時間後にはにじみはわづかになった。加熱攪拌を止め密栓下に一晚放置し、翌朝n=1.5のジメチルアミノメチル銅フタロシアニン5gを添加し窒素ガス500ml/分を液表面に流しながら室温で5時間攪拌してヌッチェで戸過し、シャーレに拡げて室温で乾燥して被覆磁性鉄粉109gを得た。

実施例 6

(16)

アニンの同量を添加し、同様に処理して被覆バリウムフェライト106gを得た。

実施例 8

磁性粉末として磁性鉄粉にかえて磁性CrO₂（長軸約0.5μm、軸比約2.0、比表面積38m²/g）を用いた他は全く同じやり方で実施例5の手順を繰り返した。この場合はホモミキサーでの分散を終えた段階で既に戸紙上スポットの青色にじみは全く無かった。そのままシャーレに拡げて室温で乾燥して被覆磁性酸化クロム104gを得た。被覆酸化クロムの100gを乳鉢に採り、n=2.0のフェニールスルファモイル無金属フタロシアニン10gを混ぜ、充分に摺りつぶして被覆磁性酸化クロム114gを得た。

参考例 2

本発明で得られた被覆磁性粉末組成物200gを塩酸ビ共重合体樹脂36g、ポリウレタン樹脂14g、トルエン200g、メチルエチルケトン200gと共に、3/8インチ鋼球を容積率で70%充填したステンレス鋼製容量2000mlのボール

(18)

ミルに仕込み、80 RPMで16時間分散して後金網で鋼球を分別して磁性塗料を得た。B型粘度計で粘度を測り、パーコーターでポリエステルフィルム上に展色し、乾燥して得た磁性塗膜の飽を測定して表2の数値を得た。

表2の数値は、前記表1のそれに比較して明らかに粘度は低く、飽が高くてより高度に分散されている塗料の性状を示した。

表 2

	磁 性 粉 末	光 沢	粘度(ポイズ)
本 発 明 品	実施例1の被覆磁性鉄粉	85	9
	# 2の被覆 $\text{Co-Fe}_2\text{O}_3$	73	8
	# 3の被覆バリウムフェライト	52	10
	# 4の被覆 CrO_2	65	9

< 発明の効果 >

本発明は以上の如きものであるから、工業的に入手し易い材料を用いてバインダーに濡れ易い、

(19)

高度に分散した塗料を与える表面を持つ磁性粉末を得ることが達成され、これを用いることにより勝れた磁性塗膜を得ることが可能とされた。

代理人 弁理士 高 橋 勝 利

(20)